(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0012085
(43) 공개일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 8/02 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
D01F 2/00 (2006.01) *D01F 4/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 8/02 (2013.01)
D01D 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0086905
(22) 출원일자 2018년07월26일
심사청구일자 2018년07월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김재환
인천광역시 남동구 에코중앙로 96 한화에코메트로9단지 902-1301
(74) 대리인
이재철

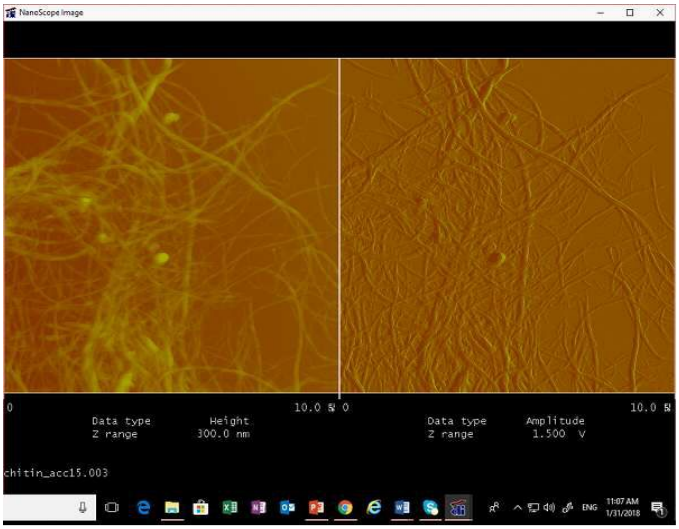
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **마이크로-나노피브릴 키틴/대나무 나노파이버 복합체**

(57) 요 약

본 발명은 대나무 셀룰로오스 나노파이버 및 키틴 마이크로-나노피브릴 키틴으로 만들어진 친환경적 나노섬유 복합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 키틴과 대나무 셀룰로오스를 이용하여 나노파이버 복합체를 제조하는 방법을 개시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01F 2/00 (2013.01)
D01F 4/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

마이크로-나노피브릴 및 대나무 나노파이버로 이루어진 나노파이버 복합체의 제조방법에 있어서,

대나무 펄프로부터 셀룰로오스 나노파이버를 추출하는 단계;

마이크로-나노피브릴 키틴을 추출하는 단계; 및

상기 추출한 대나무 셀룰로오스 나노파이버와 마이크로-나노피브릴 키틴을 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로-나노피브릴 및 대나무 나노파이버로 이루어진 나노파이버 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 대나무 셀룰로오스 나노파이버 추출단계는 TEMPO 산화공정 및 ACC 공정으로 수행하하는 것을 특징으로 하는 마이크로-나노피브릴 및 대나무 나노파이버로 이루어진 나노파이버 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 마이크로-나노피브릴 키틴을 추출하는 단계는 셀룰로오스 에멀젼을 ACC 장치를 반복 이용하여 얻는 것을 특징으로 하는 마이크로-나노피브릴 및 대나무 나노파이버로 이루어진 나노파이버 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 대나무 셀룰로오스 나노파이버 및 키틴 마이크로-나노피브릴 키틴으로 만들어진 친환경적 나노섬유 복합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 키틴과 대나무 셀룰로오스를 이용하여 나노파이버 복합체를 제조하는 방법을 개시한다.

배 경 기 술

[0002] 대나무는 항박테리아 특성이 있어서 생활 환경에 유익하고 키틴 또한 식품 포장에 매우 유용하다. 키틴은 강한 항독성이 있을 뿐만 아니라 중금속을 흡수할 수가 있기 때문이다.

[0003] 셀룰로오스는 지구상에서 가장 흔한 폴리머로 간주되고 있다. 이는 경량의 친환경 소재로서 우수한 기계적 특성과 재생성이 좋기 때문에 많은 관심을 이끌고 있다. 일반적으로 셀룰로오스는 종이, 포장지, 접착제 및 코팅 등 많은 분야에서 응용되고 있는 소재로서, 셀룰로오스 나노파이버(CNF)는 강화재, 복합재, 화장품, 코팅재 및 고부가제품 등에 널리 응용되는 신소재이다. CNF는 100 나노미터 이하의 크기를 갖는 것으로 이의 구조는 원료와 함께 이의 추출방법에 의해 결정된다. CNF를 생산하는 방법은 TEMPO, 산 가수분해, 기계적 방법 및 박테리아 성장법과 같이 매우 다양하다.

[0004] 키틴도 또한 환경친화적 제품으로 크랩, 랍스터, 버섯과 같은 물질로부터 추출한다. 키틴은 셀룰로오스 다음으로 지구상에서 가장 흔한 물질로서 많은 연구자들이 키틴 응용분야에서 활동하고 있다. 키틴 및 이의 유도체는 식품 첨가제, 화장품, 복합체, 텍스타일, 멤브레인, 바이오센서, 약물방출 등에 사용될 수 있으며 키틴은 식품

포장 안정성, 고 항독성 및 중금속 흡수성이 있기 때문에 연구자들은 키틴의 제조에 관심을 가지고 있다. 키틴과 셀룰로오스 복합체는 점성 셀룰로오스의 방사에 의해서 생산한다.

[0005]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 키틴-셀룰로오스 복합체를 2 개의 마이크로-나노피브릴 키틴과 대나무 나노파이버 물질을 혼합 및 캐스팅 공정에 의해서 얻는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 본 발명의 목적을 이루기 위한 수단으로서, 본 발명에 따른 키틴 및 대나무 셀룰로오스 복합체 제조방법은 키틴을 마이크로-나노피브릴 형태로 ACC 공정에 따라 얻는 단계, CNF를 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxylradical (TEMPO)-oxidation으로 처리한 다음 ACC 공정에 의해 추출하는 단계, 대나무 셀룰로오스 나노파이버(BA-CNF)를 CT-MMF와 혼합하여 BA-CNF 나노 복합체를 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따라 제조한 마이크로-나노피브필 키틴과 대나무 셀룰로오스 나노파이버의 복합체는 높은 인장강도를 가진 기계적 특성이 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명에 따라 ACC 공정에 의해 마이크로-나노피브릴 키틴의 형태를 나나탠 영상,

도 2는 CT-ACC 및 CT: BA-CNF 복합체의 구조를 나타낸 영상,

도 3은 광투과율 그래프, 및

도 4는 열 무게 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0011] 건조한 대나무 펄프를 탈이온수에 침전시킨 후 하루 지나서 푸드 믹서를 사용하여 10분 동안 셀룰로오스 나노파이버(CNF)를 추출한다. 이는 TEMPO 산화법에 의해서 수행한다. NaClO를 용액에 가하면 반응이 시작되고 수산화나트륨을 가하여 pH가 12를 유지하도록 한다. 2 시간 후에 pH가 7이 되도록 0.5 M HCl을 가한다. 산화된 셀룰로오스를 탈이온수로 세정 및 여과한다.

[0012] 키틴 에멀젼은 탈이온수로 만들고 ACC 공정을 10회 반복하여 마이크로-나노 피브릴 형태가 되도록 한다.

[0013] CT-MNF 및 BA-CNF 나노 복합체를 제조하기 위해서, 각각의 필요한 양을 교반 혼합기를 통해 교반하여 혼합한다. 혼합하여 균일하게 형성된 현탁액을 주조한 다음 건조한다. CT-BA 나노 복합체를 최종적으로 얻는다.

[0014] **실시예**

[0015] 건조한 BA 5 g을 탈이온수에 하루 저장한 다음 푸드 믹서를 사용하여 10분 동안 CNF를 분리해낸다.

[0016] 상기 분리한 CNF에 TEMPO 산화공정을 수행하는바, 즉 총 400 ml의 묽은 현탁액을 셀룰로오스 5g과 TEMPO 0.0625 g, NaBr 0.625 g, 및 탈이온수를 혼합하여 만든다. 상기 만들어진 현탁액에 12% NaClO 셀룰로오스 용액 4.0 ml를 첨가하여 실온에서 교반한다. pH가 12를 유지할때까지 0.5 M NaOH를 첨가한다.

[0017] 120분이 경과된 후에 0.5 M HCl을 가하여 pH가 7이되도록 중화시킨다. 산화된 셀룰로오스를 탈이온수로 세정 및

여과한다.

[0018] 상기 준비한 대나무 셀룰로오스를 ACC 장치를 5회 반복 이용하여 BA-CNF를 분리해낸다.

[0019] CT 에멀젼을 탈이온수 ml당 5 g을 가하여 준비한 다음 ACC 장치를 10회 반복 이용하여 마이크로-나노 피브릴 키틴(CT-MNF)를 얻는다.

[0020] CT-MNF 및 BA-CNF 나노 복합체를 제조하기 위해, CT-MNF 및 BA-CNF를 5000rpm으로 10분 동안 교반하여 혼합한다. 이렇게 함으로써 얻은 균일한 현탁액을 Petri Dish로 캐스팅한 다음 건조시킨다.

[0021] 상기 실시예에서 제조한 본 발명에 따른 키틴 및 대나무 셀룰로오스 복합체를 필드 방사 스캐닝 전자현미경(*field emission scanning electron* : FESEM, S-4000, Japan) 및 원자력현미경(*atomic force microscopy* : AFM, Veeco 3100)을 이용하여 관찰하였다.

[0022] **구조적 특징**

[0023] CT-BA 나노 복합체에 대한 광투과율을 UV-Vis(HP 845x, Hewlett-Packard 95-98)을 사용하여 관찰하였다.

[0024] 이를 위해, BA-CNF 및 CT- MNF 현탁액을 0.005%가 되게 묽힌 다음 실리콘 웨이퍼에 분사하고 건조하여 구조를 관찰하였다. CNFs의 크기는 이미지 J V5.10 소프트웨어를 사용하여 AFM 이미지로부터 추출하였다. 최소한 50 BA-CNFs를 길이 측정을 위해 사용한 다음 200 CNFs 이상에 대한 길이를 측정하였다.

[0025] CT-MNF의 구조는 도 1에 나타낸 바와 같이 관찰되었다. CT-MNF의 길이는 너무 길어서 10 마이크론 AFM 영상으로는 관찰할 수 없었으나 폭은 약 77 nm인 것으로 관찰되었다. BA-CNF는 폭이 16.4 nm, 길이는 1267 nm 이상으로 관찰되었다. CT-MNF 및 CT-BA 나노 복합체의 표면 FESEM 이미지는 도 2에 나타낸 바와 같이, 상이한 파이버 관찰결과를 보여준다. 동일한 크기에 대해서, CT-MNF 표면은 깨끗한 이미지를 보여주지만 BA-CNF 를 첨가함으로써 CT-BA 나노 복합체는 부드럽게 나타나고 파이버 관찰은 감소하였다. 이는 BA-CNF가 매우 미세한 나노 사이즈 파이버를 갖기 때문이다.

[0026] **UV-vis 광투과율**

[0027] BA-CNF, CT-MNF, 및 CT-BA 필름에 대한 광투과율을 UV-vis 분광기로 측정한 결과가 도 3에 나타내어져 있다. BA-CNF 필름은 80% 이상의 높은 광투과율을 보인 반면 CT-MNF는 매우 낮은 광투과율을 보인다. BA-CNF를 CT-MNF에 혼합한 CT-BA 복합체의 광투과율은 증가한다. CT-BA 광투과율은 BA-CNF를 40% 첨가할 때 20%를 이룬다. 이는 순수한 CT-MNF보다 4 배나 높은 광투과율을 나타낸다. 비록, CT-BA 나노 복합체의 광투과율이 낮지만 이는 매우 긴 CT-MNFs가 존재하기 때문이다.

[0028] **기계적 특성**

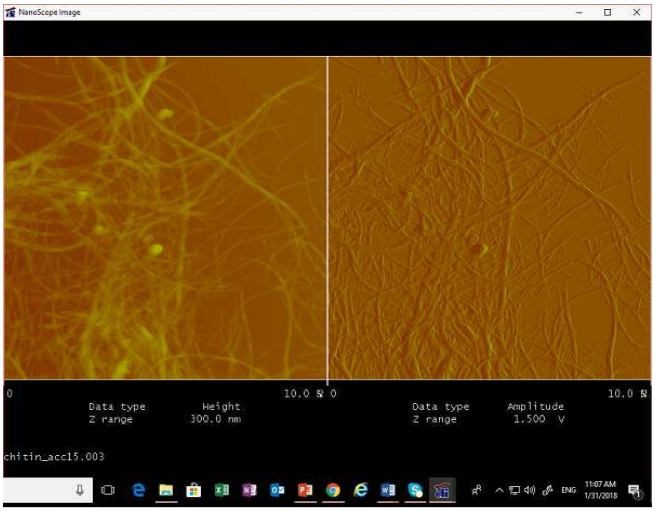
[0029] CT-BA 복합체의 인장강도는 6, 25, 40% BA-CNFs를 각각 첨가하였을 경우에 38.9에서 39, 41 및 44.6 MPa로 각각 증가하였고, 영 모듈은 CT-MNF 매트릭스에 BA-CNF를 첨가하였을 경우 3.8에서 4.8 GPa로 증가하였다.

[0030] **열무게 분석(*Thermogavimetric analysis*)**

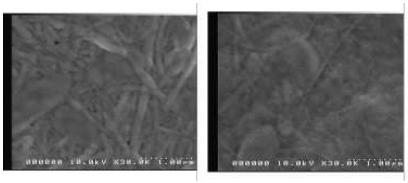
[0031] 도 4는 CT-BA의 열적 안정성을 나타낸다. BA-CNF의 열적 성능저하는 약 225 ~ 332 ℃에서 발생한다. CT-MNF의 열적 안정성은 225℃까지 높고 거의 370 ℃에 이른다. CNF를 첨가함에 따라 CT-BA의 안정성은 CT-MNF보다 낮지만 BA-CNF보다는 높다. 따라서, 보다 양호한 CT-BA 복합체의 열적 안정성을 얻는다. CT-BA의 열적 안정성은 225 ℃ 내지 372 ℃의 범위를 갖는다.

도면

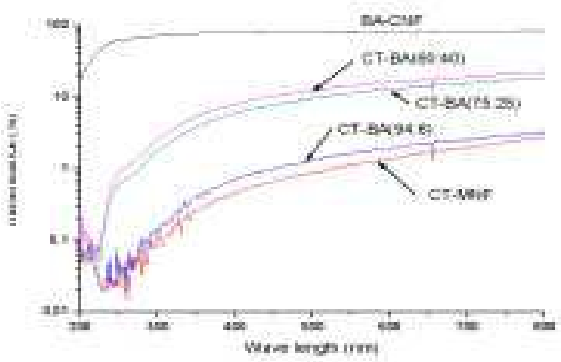
도면1



도면2



도면3



도면4

